

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 C 1/00	M A B			

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全7頁)

(21) 出願番号 特願平6-220537

(22) 出願日 平成6年(1994)9月14日

(71) 出願人 000000918  
花王株式会社  
東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(71) 出願人 000183233  
住友ゴム工業株式会社  
兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号

(71) 出願人 000236665  
不二ラテックス株式会社  
東京都千代田区神田錦町3丁目19番地1

(71) 出願人 000003964  
日東電工株式会社  
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(74) 代理人 弁理士 亀井 弘勝 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ラテックス製ゴム膜の製造方法

## (57) 【要約】

【構成】 平均粒径0.1~0.5  $\mu$ mの天然ゴム微粒子を合成ゴムに対して1.0~10重量%の割合で合成ゴムラテックスに添加した後、成膜してゴム膜を得る。

【効果】 合成ゴムラテックスの成形・加硫工程における成膜特性が大幅に向上し、その結果、亀裂がなく均一な膜を容易に作製することができ、製品品質の向上に寄与できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】平均粒径0.1～0.5 $\mu$ mの天然ゴム微粒子を合成ゴムに対して1.0～10重量%の割合で合成ゴムラテックスに添加した後、成膜することを特徴とするラテックス製ゴム膜の製造方法。

【請求項2】前記天然ゴム微粒子が脱蛋白天然ゴム微粒子である請求項1記載のラテックス製ゴム膜の製造方法。

【請求項3】前記合成ゴムラテックスがアクリロニトリル-ブタジエンゴムラテックス、クロロプレンゴムラテックスである請求項1または2記載のラテックス製ゴム膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ゴム系ラテックスの加工特性を改善したラテックス製ゴム膜の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】ゴム系ラテックスは、植物の代謝作用による天然の生産物である天然ゴム(NR)ラテックスと、エマルジョン重合によって相応する単量体から製造されたスチレン-ブタジエンゴム(SBR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)、クロロプレンゴム(CR)等の合成ゴムラテックスと、固形高分子を水性媒質中に分散したイソプレンゴム(IR)、イソブテン-イソプレンゴム(IIR)等の人工ゴムラテックスとの3種類に分類される。

【0003】これらのゴム系ラテックスは、フォームラバー等の発泡製品、手袋、コンドーム等の浸漬製品、さらに粘着剤や接着剤の原料等として工業的に用いられる。ラテックスは、熱力学的に準安定状態にある分散系であり、常にその高い界面エネルギーを低下させようとするポリマー粒子-水間の界面張力の作用によって粒子の凝集体を形成し、粒子の界面面積を縮小して安定な状態に移行しようとする傾向を有している。

【0004】しかしながら、実際には、このラテックス粒子の凝集傾向は、粒子の電気二重層の作用ならびに界面活性剤または高分子保護コロイドが形成する吸着層の保護作用によって妨げられている。ラテックスは、最終用途に供されるまでには、上述の熱力学的凝集傾向に加えて、さらに凝集体の形成傾向を促進する破壊作用が加えられる。この破壊作用に耐えうる度合いが安定性である。破壊作用には種々の作用があり、それに対応するラテックスの安定性は貯蔵安定性、化学的安定性、機械的安定性、凍結安定性等と呼ばれる。

【0005】これらの安定性の中で、機械的安定性はラテックスが製造されてから輸送・配合されて最終用途に供せられるまでに、いろいろな形で受ける機械的操作による分散破壊ショックに対する抵抗力であり、ラテック

スの重要な基本的性質の一つである。また、化学的安定性は、ラテックスの加工時に受ける電解質および溶媒等による分散破壊作用に対する抵抗力であり、これもラテックスの重要な基本的性質の一つである。ラテックスは成形までの段階で凝集してしまうと実用に供し得ないが、成形段階では意図的に凝集させて成膜する必要がある。即ち、機械的安定性は出来るだけ高いほうが良いが、化学的安定性があまり高いと成形時に成膜が出来なくなるため、適当なバランスが必要となる。

【0006】天然ゴムラテックスは、ゴム粒子に結合した親水性の蛋白質が水中での安定性に寄与すると同時に、ラテックスに含まれている天然の脂肪酸も、腐敗防止のために添加されたアンモニアと反応して両性のイオン性界面活性剤である脂肪酸アンモニウムとなり、ラテックスの安定化に寄与している。そのため、機械的安定性と化学的安定性のバランスが良く、さらに乾燥・加硫工程において膜の強度が強く、収縮も少ないため亀裂のない均一な膜を容易に成形することができる。

【0007】一方、合成ゴムラテックスにおいては、ゴム粒子に結合した保護層を有しないため、主として界面活性剤の添加によってその安定性を保つ必要がある。界面活性剤の濃度を上げれば機械的安定性は増すが、成膜特性を損なう等の加工性に悪影響を及ぼすことが多い。ラテックスからの膜形成過程は、大まかに粒子の充填、融着および拡散の過程に分けられる。すなわち、ラテックスを乾燥すると、水の蒸発とともにラテックス粒子は相互に近接して最密状態またはそれに近い状態に充填され、その空隙には界面活性剤および無機塩を溶解した水が残される(充填過程)。さらに、乾燥が進むと、粒子界面の吸着保護層が破壊されて、露出したゴム粒子自体の接触が起こる。通常乾燥温度が最低成膜温度よりも高いので、乾燥の進行とともに粒子は変形し且つ融着して膜を形成する(融着過程)。次いで粒子間隙および融着粒子間の水溶性物質がゴム中に溶解拡散されると、同時に融着粒子間においてゴム分子鎖自由端の相互拡散が進行して膜の機械的性質が向上する(拡散過程)。

【0008】安定性を向上させるための界面活性剤がゴムとの相溶性の悪い場合やその量を多くすると、上記融着過程におけるゴム粒子の融着が阻害される。一般に合成ゴムラテックスは天然ゴムラテックスに比べて、乾燥・加硫の工程で、膜の強度が弱い、収縮が起こる、フィルム表面に亀裂が入るなど成膜特性に劣っているが、その主たる原因は上記要因によるものと推測される。

【0009】合成ゴムラテックスにおいて、界面活性剤の添加に依らずにその機械的安定性を向上させる技術としては、分散ゴム粒子をカルボキシル化変性することが一般的である。しかしながら、この技術をもってしても十分な効果がなく、合成ゴムラテックスの加工特性は、天然ゴムラテックスに比較して格段に劣るのが現実である。

10

20

30

40

50

【0010】また、高分子保護コロイドの添加は化学的安定性を向上させても、機械的安定性の向上には殆ど効果はないが、ラテックス粒子に高分子保護コロイドをグラフト重合にて結合させるような条件で使用すると、著しく高い安定性が得られることが知られている。しかし、この手法は合成が多段階になることで経済的に容易に行えるものではなく実用化されていない。

【0011】本発明の主たる目的は、合成ゴムラテックスの加工性を改善し、特に成形および加硫時における収縮が少なく亀裂のないゴム膜を容易に得ることができるラテックス製ゴム膜の製造方法を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段および作用】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、成膜特性の悪い合成ゴムラテックスに、天然ゴム微粒子を添加すると、合成ゴムラテックスの成膜特性を顕著に改善できるという新たな事実を見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0013】すなわち、本発明のラテックス製ゴム膜の製造方法は、平均粒径0.1~0.5 $\mu$ mの天然ゴム微粒子を合成ゴムに対して1.0~10重量%の割合で合成ゴムラテックスに添加した後、成膜することを特徴とする。前記天然ゴム微粒子としては、脱蛋白天然ゴム微粒子が特に好適に使用可能である。また、天然ゴム微粒子は、ラテックスの形態で合成ゴムラテックスに添加するのが、取扱い性のうえから好ましい。

【0014】本発明に用いられる脱蛋白天然ゴム微粒子には、例えばヘビアブラジリエンス等より産出するフィールドラテックスを遠心分離で濃縮して精製ラテックスを製造する際に発生するしょう液に含まれるゴム分を回収利用することが出来る。上記しょう液には平均粒径0.1~0.5 $\mu$ mの微細ゴム粒子が4~8%含まれ、通常酸を添加後沈澱させて固形ゴムとして回収されるが、不純物が多く低品質低価格のグレードとして利用されている。本発明においては、このしょう液に蛋白分解酵素と界面活性剤を加えて蛋白分解処理後、精製濃縮して、脱蛋白天然ゴム微粒子のラテックスとして使用する。すなわち、しょう液に蛋白分解酵素を添加して蛋白質を分解させた後、界面活性剤によって繰り返し洗浄して精製する。洗浄には遠心分離法が好適に採用される。

【0015】蛋白分解用酵素としては、例えば細菌由来のもの、糸状菌由来のもの、酵母由来のものなどのいずれであってもよく、特に限定されるものではないが、細菌由来のプロテアーゼを使用するのが好ましい。かかる蛋白分解用酵素による分解処理は、通常、しょう液に蛋白分解用酵素を0.01~10重量%の割合で添加し、数分間ないし1週間静置または攪拌することにより行うことができる。蛋白分解処理は、5~90℃、好ましくは20~60℃の温度で行うのが適当である。

【0016】前記界面活性剤は蛋白分解処理時または処

理後のいずれに添加してもよい。界面活性剤としては、例えば陰イオン性界面活性剤および／または非イオン性界面活性剤が使用可能である。陰イオン性界面活性剤としては、例えばカルボン酸系、スルホン酸系、硫酸エステル系、リン酸エステル系などがあげられる。非イオン性界面活性剤としては、例えばポリオキシアルキレンエーテル系、ポリオキシアルキレンエステル系、多価アルコール脂肪酸エステル系、糖脂肪酸エステル系、アルキルポリグリコシド系などがあげられる。界面活性剤の添加量は、天然ゴムラテックスの0.001~10重量%であるのが適当である。

【0017】また、本発明に用いられる他の脱蛋白天然ゴム微粒子としては、本発明者らによって特開平6-56902号公報に開示された脱蛋白天然ゴムラテックスの遠心分離による濃縮精製工程で発生するしょう液に含まれるゴム分を濃縮して利用することも出来る。このしょう液には平均粒径0.1~0.5 $\mu$ mのゴム分が2~5重量%含まれている。濃縮の手法は、蛋白分解残渣のアミノ酸類を除去するために、遠心分離による精製濃縮、限外口過法による精製濃縮等が採用される。なお、前記脱蛋白天然ゴムラテックスの調製は、前記と同様に蛋白分解酵素と界面活性剤を加えて蛋白分解処理後、精製濃縮して行う。

【0018】前述の遠心分離による精製濃縮では、遠心分離の効率を高めるために、比重の高い水溶性化合物をしょう液にその総量に対して5~10重量%の割合で添加し溶解させた上で遠心分離することが必要である。添加する化合物はラテックスを凝固させず、ラテックスの特性を低下させないもので且つ最終製品に微量が残留しても悪影響の無いものであれば、無機化合物であっても有機化合物であっても良い。通常、硫酸アンモニウム、炭酸ソーダ等の無機塩類やポリエチレングリコール等の水溶性高分子が好適に利用される。

【0019】遠心分離の手法は特に限定されないが、アミノ酸類の蛋白分解残渣やしょう液の比重を高めるために添加した水溶性化合物の混入を下げるために、回転数を高めるか、遠心分離時の滞留時間を長くする等の手法で、ゴム分濃度が60%以上となるように出来るだけ高く濃縮することが望ましい。一方、限外口過による濃縮精製では、平膜法、チューブ法その他、回転平膜法も用いることができ、特に限定されないが、平膜法やチューブ法では凝固させずに高濃度に濃縮することが困難であるため、通常固形分濃度を20重量%以下に押さえる必要がある。

【0020】また、脱蛋白天然ゴムの製法として、本発明者らが特願平6-52989号で提案した回転平膜法では、固形分を65%以上に濃縮することも可能である。また、限外口過膜としては分画分子量70万程度以上のものが好適に使用されるが、ゴム粒子を通過させずに蛋白分解残渣を通過させるものであれば良く、膜材の

種類も特に限定されない。

【0021】前記回転平膜法とは、蛋白分解処理したまたは蛋白分解処理用の天然ゴムラテックスに水および／または界面活性剤を添加後、回転式平膜分離装置にて精製処理する方法をいう。ここで、回転式平膜分離装置は、図1、図2に示すように、支持板2の両側面にスペーサ3を介して分離膜1を配設し、支持板2と分離膜1との間に透過流体通路4を形成してなるプレート状膜ユニットを、中空回転軸6の内部に連通接続したものからなる。矢印5は、分離膜1に対する加圧方向を示している。前記プレート状膜ユニットの複数個を中空回転実施例6に沿って併設したものが一般的な実用装置である。かかる装置においては、天然ゴムラテックス中に装置を浸漬して、回転軸6を介して支持板2を矢印7方向に回転させることにより、矢印で示すように、分離膜1を通して、分解した蛋白質や蛋白分解酵素を含有する廃液が透過流体通路4に浸入し、それが回転軸6の中空内部を通して系外に排出され、精製された天然ゴムラテックスが装置の浸漬槽内に残留して分離処理が達成される。

【0022】本発明における合成ゴムラテックスとしては、例えば、前記したNBR、CR、SBRの他、EPM、EPDM、ウレタンゴム、多硫化ゴム、水素化ニトリルゴム、フッ素ゴム、アクリルゴムなどのラテックスがあげられ、とくに制限されるものではないが、NBRまたはCRのラテックスにおいて、特に成膜特性の改善が著しい。

【0023】前記天然ゴム微粒子は合成ゴムに対して1.0～10重量%の割合で合成ゴムラテックスに添加されることが必要であって、この範囲より添加量が少ないときは成膜特性の改善を図ることができない。一方、添加量がこの範囲を超えると、合成ゴムの特徴（耐油性、気体の透過を防止する能力、耐熱性など）に悪影響を与えることになり、好ましくない。

【0024】このようにして天然ゴム微粒子を添加した合成ゴムラテックスは、通常の成膜手段、例えば浸漬、塗布などを用いて、成膜することができる。

#### 【0025】

【実施例】以下、参考例および実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

#### 参考例1

マレーシアFELDA社より入手したフィールドラテックス（ゴム固形分30重量%）に、ゴム固形分に対してノニオンアニオン複合系界面活性剤（花王（株）製のネオペレックスF-25と同社製のエマルゲン109Pとを重量比で60：38で混合したもの）を1重量%、蛋白分解酵素（花王（株）製のアルカリプロテアーゼ）を0.02重量%の濃度となるように添加した。これを、40℃、24時間の条件で酵素処理後、ゴム固形分濃度が10重量%になるように水で希釈した後、テラバル型

連続遠心分離機（約10,000G）を用い、固形ゴム分濃度65重量%になるまで濃縮精製した。得られたクリームは再度ゴム固形分濃度が10重量%になるように水で希釈し、再度遠心分離してゴム固形分濃度65%、機械的安定性120秒（JIS K 6381に準拠した条件で測定）、ケルダール法により測定した生ゴム中の窒素含有量が0.007%の脱蛋白天然ゴムラテックスを得た。上記工程中、最初の遠心分離の際に副生したゴム固形分約5%のしょう液を濃縮して、脱蛋白天然ゴム微細粒子のラテックスとして使用した。

【0026】上記しょう液に硫酸アンモニウムを10重量%になるように添加し溶解させた後、テラバル型連続遠心分離機（約10,000G）を用い濃縮してゴム固形分約50重量%のクリームを得た。このクリームを5重量%の硫酸アンモニウムを溶解させた水でゴム固形分が10重量%になるよう希釈した後、再度遠心分離してゴム固形分50重量%のクリーム（以下クリームAという）を得た。クリームAは粒径0.1～1μmのゴム粒子のラテックスであり、ゴム粒子の平均粒子径は0.38μmであった。

#### 参考例2

参考例1で得たしょう液を回転平膜法で濃縮精製した。即ち、公称分画分子量70万のポリスルホン限外ろ過膜（平膜径200mm）を装着した回転式平膜装置を配置した槽に上記しょう液を加えて装置を稼働させ、ゴム固形分濃度が約25重量%まで、即ち全量が元の1/5になるよう濃縮した。これを水で元の濃度まで希釈した後、再度1/4に濃縮した。次いで同様に希釈後、固形分が60重量%になるまで濃縮した。ここに得たラテックス（以下クリームBという）は粒径0.05～1μmのゴム粒子のラテックスであり、ゴム粒子の平均粒子径は0.30μmであった。

#### 参考例3

参考例1で用いたと同じフィールドラテックス（ゴム固形分30重量%）を、テラバル型連続遠心分離機（約10,000G）を用いて固形ゴム分濃度が60重量%になるまで濃縮精製した。その際に最大粒径1μm以下ゴム粒子を約6重量%含むしょう液が副生した。このしょう液に、その全量に対してノニオンアニオン複合系界面活性剤（花王（株）製のネオペレックスF-25と同社製のエマルゲン109Pとを重量比で60：38で混合したもの）が0.5重量%、蛋白分解酵素（花王（株）製のアルカリプロテアーゼ）が0.01重量%の濃度となるように添加した。これを、40℃、24時間の条件で酵素処理後、硫酸アンモニウムを10重量%になるように添加して溶解させ、以下参考例1と同様にしてゴム固形分52重量%のクリーム（以下クリームCという）を得た。このクリームCは粒径0.1～1μmのゴム粒子のラテックスであり、ゴム粒子の平均粒子径は0.30μmであった。

## 実施例1

日本ゼオン社製のカルボキシル変性NBRラテックス（LX-520、固形分濃度40重量%）100gに脱蛋白天然ゴム微粒子のラテックスであるクリームAを5g添加して、ラテックスN-1を調製した。ついで、このラテックスN-1を固形分量が21.5gに相当する量にて18cm×12cmのガラス板全面に流延し、室温下で放置して乾燥させ、生ゴムフィルムを得た。

## 実施例2

実施例1で用いたと同じNBRラテックス100gにクリームBを5g添加してラテックスN-2を調製し、以下実施例1と同様にして生ゴムフィルムを得た。

## 実施例3

実施例1で用いたと同じNBRラテックス100gにクリームCを5g添加したラテックスN-3を調製し、以下実施例1と同様にして生ゴムフィルムを得た。

## 実施例4

日本ゼオン社製のNBRラテックス（Nipol-1551、固形分濃度51重量%）100gにクリームBを8g添加してラテックスN-4を調製し、以下実施例1と同様にして生ゴムフィルムを得た。

## 実施例5

電気化学工業社製のCRラテックス（LM-61、固形分濃度60重量%）100gにクリームAを5g添加してラテックスC-1を調製し、以下実施例1と同様にして生ゴムフィルムを得た。

## 実施例6

実施例5で用いたと同じCRラテックス100gにクリームBを5g添加してラテックスC-2を調製し、以下実施例1と同様にして生ゴムフィルムを得た。

## 実施例7

実施例5で用いたと同じCRラテックス100gにクリームCを5g添加したラテックスC-3を調製し、以下実施例1と同様にして生ゴムフィルムを得た。

## 比較例1

ラテックスN-1に代えて、カルボキシル変性NBRラテックス（前出のLX-520B）を単独で用いたほかは実施例1と同様にして生ゴムフィルムを得た。

## 比較例2

ラテックスN-4に代えて、NBRラテックス（前出のNipol-1551）を単独で用いたほかは実施例4と同様にして生ゴムフィルムを得た。

## 比較例3

ラテックスC-1に代えて、CRラテックス（前出のLM-61）を単独で用いたほかは実施例5と同様にして生ゴムフィルムを得た。

## 比較例4

ラテックスN-1に代えて、日本ゼオン社製のSBRラ

テックス（Nipol4850A、固形分濃度70重量%）100gにクリームAを5g添加して調製したラテックスを用いたほかは実施例1と同様にして生ゴムフィルムを得た。

## 比較例5

ラテックスN-1に代えて、住友精化社製のIRラテックス（Maxprene、固形分濃度65重量%）100gにクリームAを5g添加して調製したラテックスを用いたほかは実施例1と同様にして生ゴムフィルムを得た。

## 比較例6

クリームAに代えて、市販の高アンモニア処理天然ゴムラテックス（固形分60重量%）5gをNBRラテックス（前出のLX-520B）100gに添加したラテックスを用いたほかは実施例1と同様にして生ゴムフィルムを得た。

## 比較例7

クリームAに代えて、市販の高アンモニア処理天然ゴムラテックス（固形分60重量%）5gをCRラテックス（前出のLM-61）100gに添加したラテックスを用いたほかは実施例1と同様にして生ゴムフィルムを得た。

〔評価試験〕上記各実施例および比較例で得た生ゴムフィルムの出来具合を観察して成膜特性を評価した。

## (1) 成膜特性

成膜時にクラック発生などの理由で成膜が困難なものを成膜性が不良とし、均一な膜成形が可能であったものを良とした。

## (2) 生ゴム強度

乾燥したフィルムはガラス板から剥がして、ガラス面に接していた面を1日乾燥させた。次いで、真空下で乾燥して生ゴム試験用フィルム試料とした。得られた試験用試料である生ゴムフィルムの強度をJIS 4号ダンベルを用いて試験速度500mm/分で測定した。

## (3) 加硫ゴムの特性

上記各ラテックスのゴム固形分100gに、標準的な加硫系であるジブチルジチオカルバミン酸亜鉛、亜鉛華および硫黄を各1gの割合で添加した後、50℃で19時間熟成し前加硫させた。ついで、上記生ゴムフィルムの成形と同様にしてガラス板上で流延フィルムを成形し乾燥後、100℃オーブン中で30分間、後加硫をした。得られた加硫フィルムについて収縮の状態を観測し、収縮の大きいものを大、小さいものを小として評価した。また、引っ張り試験を生ゴム試験と同条件で行った。

【0027】それらの試験結果を表1に示す。

【0028】

【表1】

10

20

30

40

	組 成	ゴム固形分濃度 (%)	微粒子成分添加量 (%)	成膜特性	生ゴム強度 (MPa)	加硫時収縮	加硫ゴム特性	
							引張強さ (MPa)	伸 び (%)
実施例 1	NBRc+A	40.5	2.4	良	3.6	小	10.2	720
実施例 2	NBRc+B	41.0	2.8	良	3.8	小	9.9	670
実施例 3	NBRc+C	40.6	2.5	良	3.6	小	10.5	740
実施例 4	NBR+A	51.9	4.4	良	4.5	小	9.5	630
実施例 5	CR+A	59.5	2.4	良	5.4	小	13.5	1,270
実施例 6	CR+B	60.0	2.8	良	5.8	小	13.6	1,300
実施例 7	CR+C	59.7	2.5	良	5.5	小	13.1	1,200
比較例 1	NBRc	40.0	0	不良	4.0	—	11.2	890
比較例 2	NBR	51.2	0	不良	5.5	—	10.6	530
比較例 3	CR	60.0	0	不良	7.9	—	16.5	960
比較例 4	SBR+A	69.8	2.4	不良	—	—	—	—
比較例 5	IR+A	64.3	2.4	不良	—	—	—	—
比較例 6	NBRc+NR	40.9	0	良	—	大	12.3	710
比較例 7	CR+NR	51.6	0	良	—	大	11.4	1,200

\*NBRc ; カルボキシル変性NBR

【0029】表1から明らかなように、SBRラテックスやIRラテックスでは効果が認められなかったが、NBRラテックスおよびCRラテックスの成膜特性は脱蛋白天然ゴム微粒子成分の添加で大幅に改善された。NBRラテックスおよびCRラテックスの成膜特性は、天然ゴムラテックスの添加でも改善されるが、その場合加硫時の収縮が大きいう欠点がある。

【0030】また、脱蛋白天然ゴム微粒子成分を添加したNBRラテックスおよびCRラテックスは、加硫ゴム特性において引っ張り強さが若干低下し、伸びが大きくなる傾向にあり、ゴムが柔らかくなっていることを示している。これは、手袋製品等における合成ゴムラテックス製品の欠点の一つである固い風合いを改善する好適な手段を提供する。

【0031】

20 【発明の効果】本発明によれば、合成ゴムラテックスの成形・加硫工程における成膜特性が大幅に向上し、その結果、亀裂がなく均一な膜をつくるのが容易になり、手袋製造等における製品品質の向上に寄与することができるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

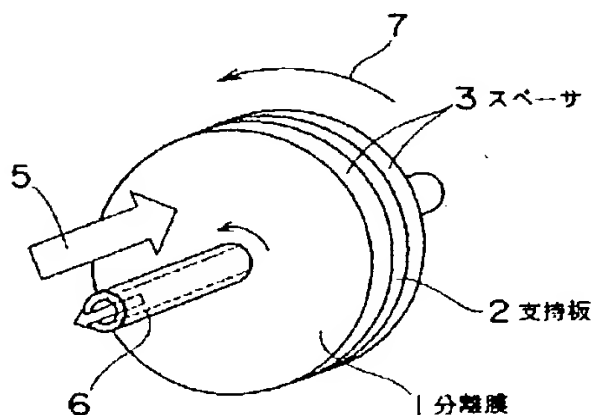
【図1】本発明で使用する回転式平膜分離装置を示す斜視図である。

【図2】図1に示す装置の縦断面図である。

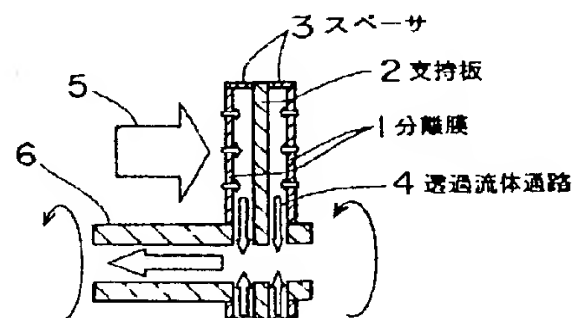
【符号の説明】

- 30 1 分離膜  
2 支持板  
3 スペース  
4 透過流体通路  
5 中空回転軸

【図1】



【図2】



## フロントページの続き

(72)発明者 田中 康之  
東京都八王子市打越町1481-184  
(72)発明者 中出 伸一  
兵庫県伊丹市春日丘3丁目31番地  
(72)発明者 榎 俊明  
兵庫県加古川市尾上町養田1314番地の1

(72)発明者 林 正治  
和歌山県和歌山市榎原133-5  
(72)発明者 関口 一浩  
東京都千代田区神田錦町3丁目19番地1  
不二ラテックス株式会社内  
(72)発明者 柴田 和彦  
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内



JP8-81503-A

**(19)[ISSUING COUNTRY]** Japan Patent Office (JP)

**(12)[GAZETTE CATEGORY]** Laid-open Kokai Patent (A)

**(11)[KOKAI NUMBER]** Unexamined Japanese Patent (1996-81503) Heisei 8-81503

**(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION]** (1996.3.26)

**(54)[TITLE of the Invention]** The manufacturing method of a rubber film made from latex

**(51)[IPC Int. Cl. 6]**

C08C 1/00 MAB

**[REQUEST FOR EXAMINATION]** No

**[NUMBER OF CLAIMS]** 3

**[FORM of APPLICATION]** Electronic

**[NUMBER OF PAGES]** 7

**(21)[APPLICATION NUMBER]** Japanese Patent Application (1994-220537) Heisei 6-220537

**(22)[DATE OF FILING]** (1994.9.14)

**(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]**

**[ID CODE]** 000000918

**[NAME OR APPELLATION]** Kao, K.K.

**[ADDRESS or DOMICILE]**

**(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]**

**[ID CODE]** 000183233



JP8-81503-A

**[NAME OR APPELLATION]** K.K., SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES

**[ADDRESS or DOMICILE]**  
**(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]**

**[ID CODE]** 000236665

**[NAME OR APPELLATION]** Fuji Latex, K.K.

**[ADDRESS or DOMICILE]**  
**(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]**

**[ID CODE]** 000003964

**[NAME OR APPELLATION]** Nitto Denko, K. K.

**[ADDRESS or DOMICILE]**  
**(72)[INVENTOR]**

**[NAME OR APPELLATION]** Yasuyuki Tanaka

**[ADDRESS or DOMICILE]**  
**(72)[INVENTOR]**

**[NAME OR APPELLATION]** Shinichi Nakade

**[ADDRESS or DOMICILE]**  
**(72)[INVENTOR]**

**[NAME OR APPELLATION]** Toshiaki Sakaki

**[ADDRESS or DOMICILE]**  
**(72)[INVENTOR]**

**[NAME OR APPELLATION]** Masaharu Hayashi

**[ADDRESS or DOMICILE]**  
**(72)[INVENTOR]**

JP8-81503-A

**[NAME OR APPELLATION]** Kazuhiro Sekiguchi

**[ADDRESS or DOMICILE]**

**(72)[INVENTOR]**

**[NAME OR APPELLATION]** Kazuhiko Shibata

**[ADDRESS or DOMICILE]**

**(74)[AGENT]**

**[PATENT ATTORNEY]**

**[NAME OR APPELLATION]** Hirokatsu Kamei (et al.)

**(57)[ABSTRACT of the Disclosure]**

**[CONSTITUTION]** It forms into a film and a rubber film is obtained, after adding the natural-rubber microparticle of 0.1 to 0.5 micrometer of mean particle diameters to a synthetic rubber latex at 1.0 to 10weight% of a ratio to a synthetic rubber.

**[ADVANTAGE]** The film-forming property in the forming \* vulcanizing process of a synthetic rubber latex improves sharply.

Consequently, there is no crack, a uniform film can be produced easily, and it can contribute to an improvement of product quality.

**[CLAIMS]**

**[CLAIM 1]** The manufacturing method of a rubber film made from a latex that forms into a film after adding a natural-rubber microparticle with a mean particle diameter of 0.1 to 0.5 micrometers to a synthetic rubber latex at 1.0 to 10weight% of a ratio to a synthetic rubber.

**[CLAIM 2]** The manufacturing method of the rubber film made from a latex of Claim 1 whose said natural-rubber microparticle is the deproteinating natural-rubber microparticle.

**[CLAIM 3]** The manufacturing method of the rubber film made from a latex of Claim 1 or

2 said whose synthetic rubber latexes are acrylonitrile- butadiene rubber latex and chloroprene rubber latex.

**[DETAILED DESCRIPTION of the INVENTION]**

**[0001]**

**[INDUSTRIAL APPLICATION]** This invention relates to the manufacturing method of the rubber film made from a latex which has improved the processing characteristics of a rubber group latex.

**[0002]**

**[PRIOR ART and PROBLEM to be solved]** Rubber group latex was categorized into three kinds of artificial rubber latex of

Natural-rubber (NR) latex which is a natural product by the metabolism of a plant, synthetic rubber latexes, such as styrene- butadiene rubber (SBR), acrylonitrile-butadiene rubber (NBR), and chloroprene rubber (CR) manufactured from the monomer which corresponds by emulsion polymerization, polyisoprene rubber (IR), iso butene-polyisoprene rubber (IIR), etc. which dispersed solid giant-molecules in a water-based medium

**[0003]** These rubber group latexes were used industrially as immersion products, such as foaming products such as foam rubber, a glove, and a condom, furthermore an adhesive or material of an adhesive, etc.

Latex is a dispersed system which is in a metastable state thermodynamically.

The aggregate of a grain is formed with an effect of interfacial tension while always reducing the high surface energy between polymer- grain-water, and it has the tendency to reduce the interfacial area of a grain and is going to move to a stable state.

**[0004]** However, the aggregation inclination of this latex particle is barred by the protective effect of the adsorption layer which the effect and the surfactant, or polymeric protective colloid of electric double layer of a grain forms in fact.

By the time a latex is used for by the end use, in addition to the above-mentioned thermodynamic aggregation inclination, the destructive effect which further promotes the formation inclination of an aggregate will be applied.

The degree which can be equal to this destructive effect is stable.

There is various effect among the destructive effects.

Stability of the latex corresponding to it is called a shelf life, a chemical stability, mechanical stability, a freeze thaw stability, etc.

**[0005]** In these stability, mechanical stability is a resistance force with respect to the dispersion destructive shock by the mechanical operation which will be received in various forms by the time it is carried out and an end use is presented transportation \* blending, after a latex is manufactured.

It is one of the important fundamental characteristics of a latex.

Moreover, a chemical stability is a resistance force with respect to the dispersion destructive effect by an electrolyte, a solvent, etc. which win popularity at the time of the process of a latex.

This is also one of the important fundamental characteristics of a latex.

A latex cannot be practically used for, if it aggregates in the phase to forming.

However, it is made to aggregate intentionally and it is necessary to form into a film in the forming phase.

That is, the higher possible one of mechanical stability is good.

However, since film-forming becomes impossible to a molding time when a chemical stability is not much high, suitable balance is needed.

**[0006]** The natural fatty acid contained in the latex also reacts with the ammonia added for rot prevention, and serves as a fatty-acid ammonium which is an amphoteric ionic surfactant at the same time the hydrophilic protein connected with the rubber grain contributes a natural rubber latex to stability in water, it contributes to stabilization of a latex.

Therefore, it is good and membranous strength is further strong in a drying \* vulcanizing process, and since there is also little contraction, the balance of mechanical stability and a chemical stability can form a uniform film without a crack easily.

**[0007]** On the other hand, since it does not have the protective layer connected with the rubber grain in a synthetic rubber latex, it is necessary to maintain the stability mainly by addition of a surfactant.

If concentration of a surfactant is raised, mechanical stability will increase.

However, it has a bad influence on workability, such as impairing the film-forming property, in many cases.

The film formation process from a latex is roughly divided into the process of filling of a grain, a fusion, and diffusion.

That is, drying of a latex fills a finest state or the state near it with a latex particle mutually adjacent with evaporation of water, to the pore, the water which dissolved a surfactant

and mineral salt remains (filling process).

Furthermore, if drying progresses, the adsorption protective layer of a grain boundary surface will be fractured, a contact of the exposed rubber grain itself takes place.

Since the normal drying temperature is higher than the minimum film-forming temperature, a grain changes with a dry advance, and it fuses, and a film is formed (fusion process).

Subsequently, if dissolution diffusion of the water-soluble matter between grain space and a fusion grain is carried out into rubber, simultaneously, between fusion grains, counter diffusion of a rubber molecular-chain free end will advance, and a membranous mechanical capability will improve (diffusion process).

**[0008]** If the surfactant for improving stability increases the compatible case with rubber of being bad, and its amount, it will obstruct a fusion of the rubber grain in the above-mentioned fusion process.

Generally, synthetic rubber latex is inferior in film-forming properties compared with natural rubber latex in that contraction occurs, membranous strength is weak, and a crack goes into the film surface in the process of drying \* vulcanizing.

However, it is assumed that the main cause is what depends on the above-mentioned factor.

**[0009]** In a synthetic rubber latex, as a technique made to improve the mechanical stability, without depending on addition of a surfactant, it is common to carry out the carboxylated denaturation of the dispersion rubber grain.

However, even if it carries out with this technique, there is no sufficient effect, and as for the processing characteristics of a synthetic rubber latex, it is actual that it is markedly inferior compared with a natural rubber latex.

**[0010]** Moreover, even if addition of polymeric protective colloid improves a chemical stability, it is almost ineffective for a mechanical stable improvement.

However, if polymeric protective colloid is used for a latex particle on conditions which are combined by graft polymerization, it is known that remarkably high stability will be acquired.

However, this approach cannot be performed easily economically and utilized because a synthesis becomes multiple steps.

**[0011]** The objective which is the main of this invention improves the workability of a synthetic rubber latex, it is that forming and the contraction in particular at the time of vulcanizing provide the manufacturing method of the rubber film made from a latex which

can obtain easily the rubber film which does not have a crack few.

**[0012]**

**[MEANS to solve the Problem and OPERATION]** The present inventors repeated earnest research that said subject should be solved.

Consequently, if a natural-rubber microparticle is added to a synthetic rubber latex with the bad film-forming property, the new fact that the film-forming property of a synthetic rubber latex is notably improvable will be discovered, and this invention was perfected.

**[0013]** That is, the manufacturing method of the rubber film made from a latex of this invention is formed into a film after adding the natural-rubber microparticle of 0.1 to 0.5 micrometer of mean particle diameters to a synthetic rubber latex at 1.0 to 10weight% of a ratio to a synthetic rubber.

It is characterized by the above-mentioned.

As said natural-rubber microparticle, the deproteinating natural-rubber microparticle can use it especially suitably.

Moreover, as for a natural-rubber microparticle, it is desirable from the top of handleability to add to a synthetic rubber latex with the form of a latex.

**[0014]** Recovery utilization of the part for the rubber contained in the serum produced when concentrating the field latex produced for example, from heavy oil "jiliens" etc. by centrifugation and manufacturing a purification latex can be carried out at the deproteinating natural-rubber microparticle used for this invention.

It is contained in the above-mentioned serum 4 to 8 % of minuteness rubber grains of 0.1 to 0.5 micrometer of mean particle diameters, a normal acid is settled after adding and it is collected as solid rubber.

However, many impurities are utilized as grade of a low quality low cost.

In this invention, a protease and a surfactant are added to this serum and purification concentration is carried out after protein decompose-treatment, it is used as a latex of the deproteinating natural-rubber microparticle.

That is, it washes repeatedly and a surfactant refines, after adding a protease to a serum and disassembling a protein into it.

A centrifuge method is suitably adopted as washing.

**[0015]** As an enzyme for a protein degradation, any, such as a thing derived from bacteria, a thing derived from filamentous fungi, and a thing derived from yeast, are sufficient, for example, and it is not limited in particular.

However, it is desirable to use the protease derived from bacteria.

The decompose-treatment by this enzyme for a protein degradation adds the enzyme for a protein degradation at 0.01 to 10weight% of a ratio to a serum usually, it can carry out several minutes or by standing or stirring for one week.

Protein decompose-treatment is 5 - 90 degrees C, it is appropriate to carry out at the temperature of 20 - 60 degrees C preferably.

**[0016]** Said surfactant may be added to any at the time of protein decompose-treatment, or after treatment.

As a surfactant, an anionic surfactant and/or a nonionic surfactant can be used, for example.

As an anionic surfactant, it mentions the carboxylic acid group, a sulfonic-acid group, a sulfuric-ester group, a phosphoric-acid-ester group, etc., for example.

As a nonionic surfactant, it mentions a polyoxyalkylene ether group, a polyoxyalkylene ester group, a polyhydric-alcohol fatty-acid-ester group, a saccharide fatty-acid-ester group, an alkyl poly glycoside group, etc., for example.

It is suitable for the additional amount of a surfactant that it is 0.001 to 10weight% of a natural rubber latex.

**[0017]** Moreover, as another deproteinating natural-rubber microparticle used for this invention, a part for the rubber contained in the serum produced in the concentration purification process by centrifugation of the deproteinating natural rubber latex disclosed by Unexamined-Japanese-Patent No. 6-56902 can also be concentrated and utilized by the present inventors.

It is contained in this serum 2 to 5 weight% of rubber parts of 0.1 to 0.5 micrometer of mean particle diameters.

In order that the approach of concentration may remove the amino acids of a protein cracked residue, purification concentration by centrifugation, purification concentration by the extra filtering method, etc. are adopted.

In addition, manufacture of said deproteinating natural rubber latex adds a protease and a surfactant like the above, and after protein decompose-treatment, purification concentration is carried out and it is performed.

**[0018]** In purification concentration by the above-mentioned centrifugation, in order to raise the efficiency of a centrifugation, it is required to centrifuge, after adding and dissolving a water-soluble compound with a high specific gravity in a serum at 5 to 10weight% of a ratio to the total amount.

Even if it does not make a latex coagulate, it does not reduce the property of a latex and



a trace amount remains to a final product, as long as the compound to add does not have a bad influence, it may be an inorganic compound or an organic compound is sufficient as it.

Water soluble polymers, such as inorganic salts, such as ammonium sulfate and a sodium carbonate, and polyethyleneglycol, are utilized suitably usually.

**[0019]** In particular the approach of a centrifugation is not limited.

However, in order to lower mixing of the water-soluble compound added in order to raise the specific gravity of the protein cracked residue of amino acids, or a serum, concentrating highly is desirable as rubber part concentration can become 60 % or more by approaches, such as raising a rotation number or lengthening the residence time at the time of a centrifugation.

On the other hand, in the concentration purification by extra filtration, a rotation flat-film method besides a flat-film method and the tube method can also be used, and it is not limited in particular.

However, by the flat-film method or the tube method, since it is difficult to concentrate in high concentration, without making it coagulate, it is necessary to suppress normal solid-content concentration to 20 weight% or less.

**[0020]** Moreover, by the rotation flat-film method which the present inventors proposed in Japanese Patent Application No. 6-52989, a solid content can also be concentrated to 65 % or more as a manufacturing method of the deproteinating natural rubber.

Moreover, as an extra filtration film, a thing with a molecular weight cut off of 700,000 or more about is used suitably.

However, in particular the kind of film material is not limited that what is sufficient is just what passes a protein cracked residue, without passing a rubber grain, either.

**[0021]** Or said rotation flat-film method carried out protein decompose-treatment, it says the method of carrying out purification treatment of water and/or the surfactant with a rotary flat-film separation apparatus after adding to the natural rubber latex for protein decompose-treatment.

Here, a rotary flat-film separation apparatus arranges a separation membrane 1 through spacer 3 in the both side surface of a support plate 2 as shown in FIG. 1, FIG. 2, and It is made of what made the connection of the plate-like film unit which forms the transparent fluid passage 4 between a support plate 2 and a separation membrane 1 inside the hollow rotation axis 6.

The arrow head 5 is showing the pressurizing direction with respect to a separation membrane 1.

It is the common practical use apparatus which put side by side the plurality of said plate-like film unit along hollow rotation Example 6.

In this apparatus, an apparatus is immersed in a natural rubber latex, and by rotating a support plate 2 in the arrow-head 7 direction through a rotation axis 6, as shown by the arrow head, the waste liquid which passes along a separation membrane 1 and contains the disassembled protein and a protease infiltrates into the transparent fluid passage 4, and it is discharged out of the system through the interior of hollow of a rotation axis 6, the refined natural rubber latex remains in the immersion tank of an apparatus, and separation treatment is attained.

**[0022]** As a synthetic rubber latex in this invention, it mentions latexes, such as EPM besides NBR, CR, and SBR, EPDM and polyurethane rubber which were above-mentioned, a polysulfide rubber, a hydrogenation nitrile rubber, fluororubber, and an acrylic rubber, for example, it does not limit especially.

However, with the latex of NBR or CR, in particular improvement of the film-forming property is remarkable.

**[0023]** Said natural-rubber microparticle requires that a synthetic rubber latex should add at 1.0 to 10weight% of a ratio to a synthetic rubber, comprised such that when there are few additional amounts than this range, improvement of the film-forming property cannot be aimed at.

On the other hand, when an additional amount exceeds this range, it will have a bad influence on the characteristics (oil resistance, the capability to prevent gaseous permeation, heat-resisting property, etc.) of a synthetic rubber, and it is not desirable.

**[0024]** Thus, the synthetic rubber latexes which added the natural-rubber microparticle are the normal film-forming means.

For example, it can form into a film using an immersion, an application, etc.

**[0025]**

**[EXAMPLES]** Hereafter, based on Reference Example and an Example, this invention is specifically demonstrated.

However, this invention is not limited only to these Examples.

Reference Example 1

It added so that it might become about a nonion anion multicomputer system surfactant (what mixed Kao Co., neo PELEX F-25 and company Emergen P 109 by 60:38 by weight ratio) and might become 0.02weight% of concentration about a protease (Kao Co., alkali

protease) 1weight% to a rubber solid content at the field latex (30 weight% of rubber solid contents) which acquired from Malaysia FELDA.

After diluting this with water so that rubber solid-content concentration may become 10weight% after an enzyme treatment on 40 degrees C and the conditions of 24 hours, concentration purification was carried out using the "derabar" type continuous centrifuge (about 10,000 G) until it became 65 weight% of solid rubber part concentration.

The obtained cream is diluted with water so that rubber solid-content concentration may become 10weight% again, it centrifuged again and the nitrogen content in the crude rubber measured by the Kjeldahl method obtained 0.007% of deproteinating natural rubber latex for of rubber solid-content concentration 65 %, and mechanical stability 120 seconds (measured on the conditions based on JISK6381).

When it is a centrifugation of the above-mentioned in-process and the beginning, the serum of about 5 % of rubber solid contents which by produced is concentrated, it was used as a latex of the deproteinating natural-rubber small particle.

#### **[0026]**

Ammonium sulfate was concentrated using the derabar type continuous centrifuge (about 10,000 G) after making it add and dissolve so that it may become at 10weight% to the above-mentioned serum, and the cream of about 50 weight% of rubber solid contents was obtained.

After diluting this cream so that a rubber solid content may become 10weight% with the water in which 5weight% of ammonium sulfate was dissolved, it centrifuged again and the cream (henceforth Cream A) of 50 weight% of rubber solid contents was obtained.

Cream A is the latex of a rubber grain with a particle size of 0.1 to 1 micrometer.

The average particle diameter of a rubber grain was 0.38 micrometer.

#### **Reference Example 2**

The concentration purification of the serum obtained with Reference Example 1 was carried out by the rotation flat-film method.

That is, the above-mentioned serum is added to the tank which has arranged the rotary flat-film apparatus equipped with the polysulfone ultrafiltration film (200 mm of diameters of a flat film) of the nominal molecular weight cut off 700,000, and an apparatus is worked.

It concentrated so that rubber solid-content concentration might become to about 25 weight% and the whole quantity might become original 1/5.

After diluting this to original concentration with water, it concentrated to 1/4 again.

Subsequently, similarly, it concentrated after dilution until the solid content became 60weight%.

The latex (henceforth Cream B) obtained here is a latex of a rubber grain with a particle

size of 0.05 to 1 micrometer.

The average particle diameter of a rubber grain was 0.30 micrometer.

#### Reference Example 3

The concentration purification of the same field latex (30 weight% of rubber solid contents) as having used with Reference Example 1 was carried out until solid rubber part concentration became 60weight% using the derabar type continuous centrifuge (about 10,000 G).

The serum which contains the 1 or less micronm rubber grain of maximum particle sizes about 6weight% in that case by produced.

To this serum, with respect to the whole quantity, a nonion anion multicomputer system surfactant (what mixed Kao Co., neo PELEX F-25 and said company Emergen 109P by 60:38 by weight ratio) is 0.5 weight%, and was added so that a protease (Kao Co., alkali protease) might serve as 0.01weight% of concentration.

It is made to add and dissolve so that it may become after an enzyme treatment about this and may become 10weight% about ammonium sulfate on 40 degrees C and the conditions of 24 hours.

The cream (henceforth Cream C) of 52 weight% of rubber solid contents was obtained like Reference Example 1 below.

This cream C is the latex of a rubber grain with a particle size of 0.1 to 1 micrometer.

The average particle diameter of a rubber grain was 0.30 micrometer.

#### Example 1

5g of cream A which is the latex of the deproteinating natural-rubber microparticle is added to carboxyl modified NBR latex (LX-520, 40 weight% of solid-content concentration) 100g by the Nippon-Zeon company, latex N-1 was prepared.

Subsequently, it flow-spreads on a 18 cm \* 12 cm glass-plate whole surface in the amount in which a solid-content amount corresponds this latex N-1 to 21.5g, it is made to leave and dry at room temperature.

The crude rubber film was obtained.

#### Example 2

5g of cream B is added to the same NBR latex 100g with having used in Example 1, and a latex N-2 is prepared, the crude rubber film was obtained like Example 1 below.

#### Example 3

The latex N-3 which added 5g of cream C to the same NBR latex 100g with having used in Example 1 is prepared, the crude rubber film was obtained like Example 1 below.

#### Example 4

8g of cream B is added to NBR latex (Nipol-1551, 51 weight% of solid-content concentration) 100g by the Nippon-Zeon company, and latex N-4 is prepared, the crude rubber film was obtained like Example 1 below.

Example 5

5g of cream A is added to CR latex (LM-61, 60 weight% of solid-content concentration) 100g by the Denki-Kagaku-Kogyo company, and a latex C-1 is prepared, the crude rubber film was obtained like Example 1 below.

Example 6

5g of cream B is added to the same CR latex 100g with having used in Example 5, and latex C-2 is prepared, and the crude rubber film was obtained like Example 1 below.

Example 7

Latex C-3 which added 5g of cream C to the same CR latex 100g with having used in Example 5 is prepared, the crude rubber film was obtained like Example 1 below.

Comparative Example 1

It replaces with a latex N-1, the carboxy modified NBR latex (the above-mentioned LX-520B) was used independently, and also the crude rubber film was obtained like Example 1.

Comparative Example 2

It replaces with a latex N-4, the NBR latex (above Nipol-1551) was used independently, and also the crude rubber film was obtained like Example 4.

Comparative Example 3

It replaces with latex C-1, CR latex (above LM-61) was used independently, and also the crude rubber film was obtained like Example 5.

Comparative Example 4

It replaces with latex N-1, the latex which added 5g to SBR latex (Nipol4850A, 70 weight% of solid-content concentration) 100g by the Nippon-Zeon company, and prepared Cream A to it was used, and also the crude rubber film was obtained like Example 1.

Comparative Example 5

It replaces with latex N-1, the latex which added 5g to IR latex (Maxprene, 65 weight% of solid-content concentration) 100g made from a Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd., and prepared Cream A to it was used, and also the crude rubber film was obtained like Example 1.

Comparative Example 6

It replaces with Cream A, the latex which added 5g (60 weight% of solid contents) of commercial high ammoniation natural rubber latexes to NBR latex (above-mentioned LX-520B) 100g was used, and also the crude rubber film was obtained like Example 1.

Comparative Example 7

It replaces with Cream A, the latex which added 5g (60 weight% of solid contents) of commercial high ammoniation natural rubber latexes to CR latex (above LM-61) 100g was used, and also the crude rubber film was obtained like Example 1.

(Evaluation examination)

The result of the crude rubber film obtained by each said Example and Comparative Example was observed, and the film-forming property was evaluated.

(1) Film-forming property

Film-forming makes a difficult thing unsatisfactory [ the film-forming property ] by the reasons of a crack generation etc. at the time of film-forming, that whose uniform film forming was completed was made into good.

(2) Crude rubber strength

The dry film is stripped from a glass plate, the field adjacent to a glass side will be dried for one day.

Subsequently, it dried in vacuum and considered as the film sample for a crude rubber examination.

The strength of the crude rubber film which is the obtained sample for an examination was measured by 500 mm/min in examination velocity using JIS 4 dumbbell.

(3) The property of a vulcanized rubber

After adding the dibutyl dithiocarbamic-acid zinc, the zinc white, and sulfur which are a standard vulcanizing group at a ratio of 1g to 100g of every rubber solid contents of each said latex, it matured to them for 19 hours, and they were made to front-vulcanize at 50 degrees C.

Subsequently, the spread film was formed on the glass plate like forming of the above-mentioned crude rubber film, and postcure was carried out for 30 minutes in 100-degree-C oven after drying.

The state of contraction is observed about the obtained vulcanizing film, size and a small thing were evaluated for the large thing of contraction as smallness.

Moreover, the tension was examined on a crude rubber examination and these conditions.

**[0027]** Those test results are shown to Table 1.

**[0028]**

**[TABLE 1]**

	組 成	ゴム固形分濃度 (%)	微粒子成分添加量 (%)	成膜特性	生ゴム強度 (MP a)	加硫時収 縮	加硫ゴム特性	
							引張強さ (MP a)	伸 び (%)
実施例 1	NBR c + A	40.5	2.4	良	3.6	小	10.2	720
実施例 2	NBR c + B	41.0	2.8	良	3.8	小	9.9	670
実施例 3	NBR c + C	40.6	2.5	良	3.6	小	10.5	740
実施例 4	NBR + A	51.9	4.4	良	4.5	小	9.5	630
実施例 5	CR + A	59.5	2.4	良	5.4	小	13.5	1,270
実施例 6	CR + B	60.0	2.8	良	5.8	小	13.6	1,300
実施例 7	CR + C	59.7	2.5	良	5.5	小	13.1	1,200
比較例 1	NBR c	40.0	0	不良	4.0	—	11.2	890
比較例 2	NBR	51.2	0	不良	5.5	—	10.6	530
比較例 3	CR	60.0	0	不良	7.9	—	16.5	960
比較例 4	SBR + A	69.8	2.4	不良	—	—	—	—
比較例 5	IR + A	64.3	2.4	不良	—	—	—	—
比較例 6	NBR c + NR	40.9	0	良	—	大	12.3	710
比較例 7	CR + NR	51.6	0	良	—	大	11.4	1,200

\*NBR c ; カルボキシル変性NBR

Top row:

Composition

Rubber solid-content concentration (%)

Microparticle component additional-amount (%)

Film-forming property

Crude rubber strength (Mpa)

It contracted at the time of vulcanizing.

Vulcanized-rubber property

Tensile strength (Mpa)

Elongation (%)

Column 1:

Example 1-7

Comparative Examples 1-7

Column 5:

Good

Good

Good

Good

Good

Good

Good

Unsatisfactory

Unsatisfactory

Unsatisfactory



JP8-81503-A

Unsatisfactory

Unsatisfactory

Good

Good

Small

Small

Small

Small

Small

Small

Small

Large

Large

\* NBRc : carboxyl denaturation NBR

**[0029]** As evident from Table 1, an effect was observed neither in a SBR latex nor IR latex.

However, the film-forming property of a NBR latex and CR latex has improved sharply by addition of the deproteinating natural-rubber microparticle component.

As for the film-forming property of a NBR latex and CR latex, addition of a natural rubber latex is also improved.

However, there is a fault that the contraction at the time of vulcanizing is large, in that case.

**[0030]** Moreover, in an addition style rubber property, as for the NBR latex and CR latex which added the deproteinating natural-rubber microparticle component, tension strength falls a little, it is in the inclination for elongation to become bigger.

It shows that rubber is soft.

This provides suitable means to improve the hard touch which is one of the faults of the synthetic-rubber-latex product in a glove product etc.

**[0031]**

**[ADVANTAGE of the Invention]** According to this invention, the film-forming property in the forming \* vulcanizing process of a synthetic rubber latex improves sharply, consequently, it becomes easy for there to be no crack and to build a uniform film, and it is effective in the ability to contribute to an improvement of the product quality in glove manufacture etc.

**[BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS]**

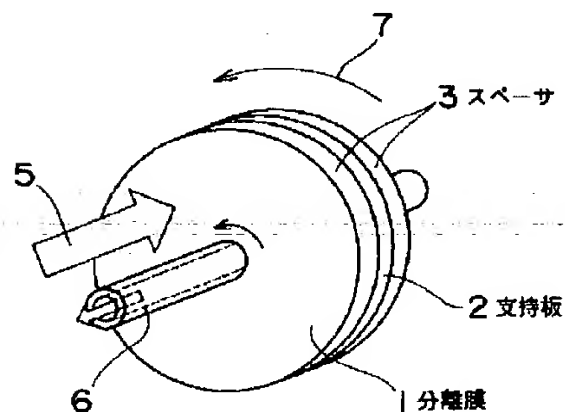
**[FIG. 1]** It is the perspective diagram which shows the rotary flat-film separation apparatus used by this invention.

**[FIG. 2]** It is the cross-sectional chart of the apparatus shown in FIG. 1.

**[Description of Symbols]**

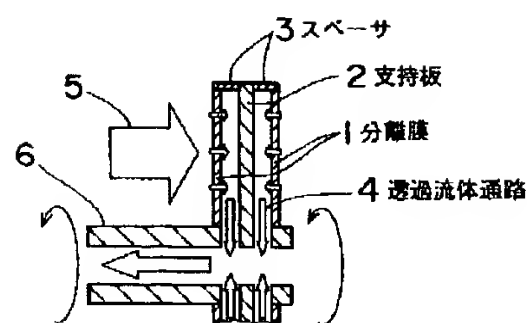
- 1  
Separation membrane
- 2  
Support plate
- 3  
Spacer
- 4  
Transparent fluid passage
- 5  
Hollow rotation axis

**[FIG. 1]**



- 1: separation membrane
- 2: support plates
- 3: spacers

**[FIG. 2]**



- 1 separation membrane
- 2 support plates
- 3 spacers
- 4 transparent fluid passages